

ANTIMICROBIAL GLAZE, POTTERY PRODUCT USING THE SAME, AND PREPARATION OF ANTIMICROBIAL GLAZE

Publication number: JP10231187 (A)

Publication date: 1998-09-02

Inventor(s): EGAWA YOSHIJI; UEDA YOSHIO; ADACHI NOBUO; HORIUCHI SATOSHI; KAWAKAMI KATSUHIRO

Applicant(s): TOTO LTD

Classification:

- **international:** C04B41/86; A01N59/16; A01N59/20; C03C8/14; C04B41/86; A01N59/16; C03C8/00; (IPC1-7): C04B41/86; A01N59/16; A01N59/20

- **European:** C03C8/14

Application number: JP19970037264 19970221

Priority number(s): JP19970037264 19970221

Abstract of JP 10231187 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial glaze capable of exhibiting sufficient antimicrobial properties with a small amount used, by adding both a first antimicrobial material prepared by supporting silver, etc., on an inorganic material and a second antimicrobial material comprising a silver material in a specific ratio to a glaze raw material. **SOLUTION:** A glaze raw material in an amount of 100 pts.wt. is compounded with 0.1-5.0 pts.wt. of a first antimicrobial material prepared by supporting one or more of silver, copper and zinc on an inorganic material (calcium phosphate, etc.) and 0.1-3.0 pts.wt. of a second antimicrobial material composed of metal silver or a silver compound (e.g. silver oxide) to give an antimicrobial glaze. The first and the second antimicrobial materials have average particle diameters in a range of 1-15 μ m, respectively.; The average particle diameter of one of the antimicrobial materials is made into a larger diameter (e.g. about 8-15 μ m) and that of the other is made into a smaller diameter (e.g. about 1-8 μ m) to improve antimicrobial properties. Consequently smoothness on the surface of a glaze layer after baking is improved, no change in color of the glaze is caused and neither agglomeration nor excessive deflocculation occurs in a glaze slurry.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-231187

(43)公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 4 B 41/86		C 0 4 B 41/86	A
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	A
			Z
59/20		59/20	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平9-37264	(71)出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 2月21日	(72)発明者	江川 嘉二 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(72)発明者	上田 芳生 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小山 有 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性釉薬、この釉薬を用いた陶磁器製品及び抗菌性釉薬の調製方法

(57)【要約】

【課題】 抗菌材の添加量の総量を抑制しつつ必要な抗菌性能を確保する。

【解決手段】 無機抗菌材は焼結しやすいので釉薬中に均一に分散しにくいという欠点があり、また銀化合物は、軟化温度が低く且つ真比重も大きいため焼成過程で釉薬層の表面から内部に沈降し、表面に露出しなくなり、結果として抗菌性を発揮できなくなるという欠点がある。しかしながら、両者を併用すると、焼結しやすい無機抗菌材の粒子間を銀化合物が架橋するため、無機抗菌材が焼結しにくくなり、釉薬中に均一に分散し、一方、銀化合物も沈降しにくくなるため良好な抗菌性を呈することになる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の抗菌材と、この第1の抗菌材と特性の異なる第2の抗菌材と、釉薬原料とからなる抗菌性釉薬であって、前記第1の抗菌材は無機材料に銀、銅及び亜鉛のうちの少なくとも1種を担持したものとし、前記第2の抗菌材は金属銀または銀化合物としたことを特徴とする抗菌性釉薬。

【請求項2】 請求項1に記載の抗菌性釉薬において、釉薬原料100重量部に対して、前記第1の抗菌材が0.1～5.0重量部、第2の抗菌材が0.1～3.0重量部混合されることを特徴とする抗菌性釉薬。

【請求項3】 請求項1に記載の抗菌性釉薬において、前記第2の抗菌材としての銀化合物は、酸化銀、または水に不溶性若しくは難溶性の銀化合物であることを特徴とする抗菌性釉薬。

【請求項4】 請求項1に記載の抗菌性釉薬において、前記第1の抗菌材及び第2の抗菌材のいずれも平均粒径が $1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ であることを特徴とする抗菌性釉薬。

【請求項5】 請求項4に記載の抗菌性釉薬において、前記第1の抗菌材及び第2の抗菌材の平均粒径のいずれか一方が大径で他方が小径であることを特徴とする抗菌性釉薬。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5に記載の抗菌性釉薬を塗布し、焼成してなる陶磁器製品。

【請求項7】 第1の抗菌材と、この第1の抗菌材と特性の異なる第2の抗菌材とを水等の溶媒に分散せしめて抗菌材溶液を作成し、この抗菌材溶液を予め攪拌された釉薬中に添加し、再度攪拌するようにしたことを特徴とする抗菌性釉薬の調製方法。

【請求項8】 請求項7に記載の抗菌性釉薬の調製方法において、前記抗菌材溶液は第1及び第2の抗菌材を1とした場合に、2～2.5倍の溶媒を添加することを特徴とする抗菌性釉薬の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は抗菌性釉薬、この釉薬を用いた陶磁器製品及び抗菌性釉薬の調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】便器や洗面器等の衛生陶器表面に形成される釉薬層に抗菌性を付与することが従来から行なわれている。例えば、特開平6-340513号公報には、銀含有物質を金属銀に換算して0.01～10重量%釉薬中に混合する提案がなされている。また、特開平7-196384号公報には、金属銀、酸化銀、または水に不溶性若しくは難溶性の銀化合物を釉薬に混合して、これを素地に塗布することが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来

から釉薬層に抗菌性を付与することは知られているが、十分な抗菌性を付与するには、抗菌材の添加量を多くする必要がある。一方、抗菌材の添加量を多くすると、コストアップを招くだけでなく、釉薬層表面の平滑性が低下し、また釉薬呈色の変動し、更にはピンホールの発生や釉薬の欠落等の問題が生じる。

【0004】また、抗菌材の添加量を多くすると、釉薬が凝集しやすくなる傾向があり、その結果、攪拌槽内部で釉薬が沈降したり、釉薬を塗布するノズル内で釉薬が固着する不具合が発生する。

【0005】

【課題を解決するための手段】釉薬層に抗菌性を付与するのはAgイオン（金属イオン）であるが、総てAg量が等しい場合でも、銀化合物と無機抗菌材を併用する場合と、これらを単独で使用する場合とでは抗菌性能が異なることを本発明者らは知見した。即ち、特定のコンビネーションで複数の抗菌材を併用することで、抗菌材の使用量を少なくして必要な抗菌性能を発揮し得ることに基いて本発明をなしたものである。

【0006】即ち、本発明に係る抗菌性釉薬は第1の抗菌材、第2の抗菌材及び釉薬原料から抗菌性釉薬を構成し、前記第1の抗菌材は無機材料に銀、銅及び亜鉛のうちの少なくとも1種を担持したものとし、前記第2の抗菌材は金属銀または銀化合物とした。

【0007】銀等を担持する無機材料としては、リン酸カルシウム、ゼオライト、リン酸カルシウムと長石の複合セラミックス等が挙げられる。このように無機材料に担持させることで、焼成時の耐火度を上げ、銀が軟化し、分離して釉薬表面から沈降するのを防ぐことができる。

【0008】第1の抗菌材としての無機抗菌材は単独で使用すると焼結しやすいので釉薬中に均一に分散しにくいという欠点がある。また第2の抗菌材としての銀化合物は、軟化温度が低く且つ真比重も大きいため焼成過程で釉薬層の表面から内部に沈降し、表面に露出しなくなり、結果として抗菌性を発揮できなくなるという欠点がある。しかしながら、両者を併用すると、焼結しやすい無機抗菌材の粒子間を銀化合物が架橋するため、無機抗菌材が焼結しにくくなり、釉薬中に均一に分散し、一方、銀化合物も沈降しにくくなるため良好な抗菌性を呈することになる。

【0009】前記第1及び第2の抗菌材の添加割合としては、釉薬原料100重量部に対して、第1の抗菌材を0.1～5.0重量部、第2の抗菌材を0.1～3.0重量部とするのが好ましい。第1及び第2の抗菌材とも0.1重量部未満では、十分な抗菌性を発揮できず、また第1の抗菌材（無機抗菌材）が5.0重量部を超えると釉薬呈色の変動が生じやすくなるとともに釉薬スラリーの流動性が悪化し、第2の抗菌材（銀化合物）が3.0重量部を超えると、焼成後の釉薬層表面の平滑性が低

下するので上記範囲とするのが好ましい。

【0010】また、第2の抗菌材として、イオン性の銀化合物を用いると釉薬スラリーのpH、電気伝導度が変化してスラリーの凝集、過解膠を引き起こすため、銀化合物は水に不溶性若しくは難溶性の銀化合物とすることが好ましい。

【0011】また、第1の抗菌材及び第2の抗菌材の平均粒径は、いずれも $1\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ とすることが好ましい。これは、 $1\mu\text{m}$ 未満だと釉薬中に混合した際に抗菌材が凝集しやすく、逆に $15\mu\text{m}$ を超えると釉薬の調製時に沈降を引き起こしやすいことによる。

【0012】特に、上記の粒径の範囲内で、第1の抗菌材及び第2の抗菌材の一方の平均粒径を大径（例えば $8\sim 15\mu\text{m}$ ）とし他方の粒径を小径（ $1\sim 8\mu\text{m}$ ）とすることで、第1の抗菌材及び第2の抗菌材の充填率が高まり抗菌性が向上する。

【0013】また、本発明に係る陶磁器製品にあっては、前記した抗菌性釉薬を塗布し、焼成することによって得るようにした。

【0014】また、本発明の抗菌性釉薬の調製方法とし

ては、第1の抗菌材、第2の抗菌材及び釉薬原料を同時に混合してもよいが、第1の抗菌材と、第2の抗菌材とを水等の溶媒に分散せしめて抗菌材溶液を作成し、この抗菌材溶液を予め攪拌された釉薬中に添加し、再度攪拌することでも調製できる。このように予め攪拌された釉薬中に抗菌材溶液を添加（後添加）することで、抗菌材が粉砕されるのを防ぐことができ、銀の遊離が起きにくく、耐火度の高い状態で釉薬中に存在させることができ、銀が沈殿してしまうことがない。そして、この後添加の場合には、抗菌材溶液を第1及び第2の抗菌材を1とした場合に、2～2.5倍の溶媒を添加するのが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。以下の（表1）は無機抗菌材、酸化銀及び金属銀を単独で釉薬中に混合した比較例と、無機抗菌材、酸化銀及び金属銀の2種を釉薬中に混合した実施例の、24時間後の大腸菌減菌率を示したものである。

【0016】

【表1】

24hr 後大腸菌減菌率				
Lot		①	②	③
比較例	無機抗菌剤	1.0%添加	>99.9	99.9
	"	0.5%添加	75.7	80.8
	酸化銀	1.0%添加	>99.9	>99.9
		0.5%添加	99.8	99.8
	金属銀	1.0%添加	>99.9	>99.9
		0.5%添加	>99.9	99.9
実施例	無機抗菌剤	0.5%+酸化銀 0.5%	>99.9	>99.9
	無機抗菌剤	0.5%+金属銀 0.5%	>99.9	>99.9
	無機抗菌剤	0.3%+酸化銀 0.1%	99.8	99.9
	無機抗菌剤	0.3%+金属銀 0.1%	>99.9	99.9

【0017】衛生陶器としては24時間後の大腸菌減菌率が99.9%以上の抗菌性が要求される。この観点から（表1）を考察すると、銀化合物単独では0.5%以上、無機抗菌材単独では1.0%以上の添加量が必要であるのに対し、2種を併用することにより、例えば、銀化合物0.1%+無機抗菌材0.3%で必要な抗菌性を確保できる。これは総添加量0.4%であり、銀化合物単独の0.5%よりも少ない。従って、釉薬層表面への悪影響等を極力低下せしめることができる。

【0018】また、24時間後の大腸菌減菌率を検証した結果からは、比較例も実施例も殆どが、99.9%以上となっているため、抗菌性能の差を判断しにくい。そこで、評価時間を24時間から2時間に短縮した試験

を行った。その結果を以下の（表2）に示す。

【0019】

【表2】

2hr 後大腸菌減菌率				
Lot No.		①	②	
比較例	無機抗菌剤	3.0%	62.0	63.5
		2.0%	41.2	43.5
		1.0%	23.5	25.0
		0.5%	17.2	15.3
	Ag ₂ O	3.0%	99.8	99.5
		2.0%	71.2	69.8
		1.0%	35.3	38.2
		0.5%	25.3	28.2
	Ag	3.0%	>99.9	>99.9
		2.0%	99.9	99.9
		1.0%	52.3	55.9
		0.5%	32.5	38.2
実施例1 (Ag ₂ O 使用)	無機抗菌剤	Ag ₂ O	①	②
	0.1	0.3	35.0	38.1
	0.3	0.1	28.1	25.3
	0.5	0.3	42.3	45.4
	0.5	0.5	47.2	46.9
	1.0	0.5	50.5	51.2
	1.5	0.3	53.5	55.2
	1.5	0.5	58.3	59.2
	1.5	1.0	62.5	66.3
	2.0	0.5	73.2	71.9
	3.0	1.0	99.8	99.5
実施例2 (Ag 使用)	無機抗菌剤	Ag	①	②
	0.1	0.3	43.2	44.2
	0.3	0.1	32.0	33.3
	0.5	0.3	51.6	52.1
	0.5	0.5	52.1	55.3
	1.0	0.5	60.9	59.2
	1.5	0.3	61.3	62.5
	1.5	0.5	63.8	65.5
	1.5	1.0	72.7	67.9
	2.0	0.5	85.3	87.2
	3.0	1.0	>99.9	>99.9

【0020】実施例1（無機抗菌材+Ag₂O）及び実施例2（無機抗菌材+Ag）のどれをとっても比較例よりも抗菌性能が向上していることが分る。例えば、比較例のAg: 0.5%と実施例2の無機抗菌材: 0.1%+Ag: 0.3%とを比較してみると、比較例の減菌率は1回目が32.5%、2回目が38.2%であるのに対し、実施例の減菌率は1回目が43.2%、2回目が44.2%となっている。

【0021】また、以下の（表3）は軸薬100重量部に対する総Ag量（%）で減菌率を比較した結果を示すものである。この（表3）から、総Ag量が同じであれば、2種の抗菌材を併用した本発明の方が減菌率において優れていることが分る。

【0022】

【表3】

2hr 後大腸菌減菌率																
軸薬重量部 に対する 総Ag量(%)	Ag10%担持 無機抗菌剤 (%)	減菌率 (%)	Ag ₂ O (%)	減菌率 (%)	Ag (%)	減菌率 (%)	抗菌剤+Ag ₂ O		減菌率 (%)	抗菌剤+Ag		減菌率 (%)	抗菌剤+Ag ₂ O+Ag		減菌率 (%)	
0.1	1.0	23.6	0.107	12.1	0.1	13.6	0.5	0.054	29.9	0.5	0.05	31.5	0.3	0.043	0.03	32.0
0.2	2.0	42.0	0.215	15.3	0.2	17.8	1.0	0.107	53.6	1.0	0.10	55.2	0.5	0.107	0.05	55.5
0.3	3.0	62.0	0.322	21.6	0.3	23.9	1.5	0.161	78.2	1.5	0.15	77.9	1.0	0.107	0.10	79.9
0.4	4.0	74.3	0.430	27.2	0.4	28.5	2.0	0.215	85.6	2.0	0.20	86.3	1.3	0.183	0.10	87.8
0.5	5.0	86.5	0.537	30.5	0.5	31.8	2.5	0.269	99.9	2.5	0.25	99.9	1.5	0.161	0.20	99.9
0.7	—	—	0.752	35.7	0.7	37.9	3.0	0.429	99.9	3.0	0.40	99.9	1.5	0.322	0.25	99.9
1.0	—	—	1.07	43.8	1.0	46.2	5.0	0.537	99.9	5.0	0.50	99.9	2.0	0.54	0.30	99.9
1.5	—	—	1.61	61.9	1.5	63.5	5.0	1.07	99.9	5.0	1.00	99.9	2.5	0.81	0.50	99.9
2.0	—	—	2.15	82.3	2.0	85.0	5.0	1.61	99.9	5.0	1.50	99.9	3.0	0.75	1.00	99.9
2.5	—	—	2.69	97.8	2.5	97.5	5.0	2.15	99.9	5.0	2.00	99.9	3.5	1.24	1.00	99.9
3.0	—	—	—	—	3.0	99.9<	5.0	2.69	99.9	5.0	3.00	99.9	4.0	0.64	2.00	99.9

【0023】また、以下の(表4)は2種の抗菌材を併用し、更に総Ag量を0.2%に固定した場合の、それぞれの粒径が滅菌率に及ぼす影響を調べた結果をまとめたものである。尚、粒径については、無機抗菌材、Ag₂

O及びAgのいずれも平均粒径が13 μ mと2.5 μ mのものを用意した。

【表4】

2 hr 後 大 腸 菌 滅 菌 率															
		総 Ag 量 0.2 %													
無機抗菌剤	13μm	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0	—	—	0.5	0.5	—	—	0.5	—
無機抗菌剤	2.5μm	—	—	1.0	1.0	—	—	1.0	1.0	—	—	0.5	0.5	—	0.5
Ag ₂ O	13μm	0.107	—	0.107	—	—	—	—	—	0.107	—	0.107	—	—	0.107
Ag ₂ O	2.5μm	—	0.107	—	0.107	—	—	—	—	—	0.107	—	0.107	0.107	—
Ag	13μm	—	—	—	—	0.1	—	0.1	—	0.05	—	0.05	—	0.05	—
Ag	2.5μm	—	—	—	—	—	0.1	—	0.1	—	0.05	—	0.05	—	0.05
実 施 例	1	42.1	52.3	53.5	39.3	45.2	55.5	55.8	40.5	41.2	58.2	56.3	43.6	48.7	47.6
	2	40.3	53.5	55.1	38.6	43.6	56.3	57.2	41.9	41.3	57.6	55.9	40.2	49.3	47.0
	3	39.7	53.0	54.0	43.2	42.1	56.1	53.8	42.3	40.5	57.2	58.0	39.9	48.0	48.1

【0024】この(表4)から、2種の抗菌材を併用した場合には、一方を大径(13 μ m)とし他方を小径(2.5 μ m)とした方が、双方とも大径または小径とした場合よりも滅菌率において優れていることが分る。

【0025】更に、図1は、抗菌材の添加量総重量と2時間後の大腸菌の滅菌率との関係を本発明と従来例とで比較したグラフであり、このグラフから、抗菌材を単独で使用するよりは、同じ添加量であれば2種の抗菌材を併用した方が滅菌率において優れ、2種の抗菌材を併用するよりも3種の抗菌材を併用した方が更に優れることが分る。

【0026】

【発明の効果】以上に説明した如く本発明に係る抗菌性釉薬は、釉薬原料に混合する抗菌材を1種ではなく第1及び第2の抗菌材を添加するものとし、第1の抗菌材を無機材料に銀、銅及び亜鉛のうちの少なくとも1種を担

持したものとし、前記第2の抗菌材は金属銀または銀化合物としたので、互いの欠点を補い、少ない使用量で十分な抗菌性を発揮できる。

【0027】抗菌材の混合量を少なくできるので、焼成後の釉薬層表面の平滑性が向上し、また釉薬の呈色に変動を来たさず、更に釉薬スラリーに凝集、過解膠を引き起こすことがない。

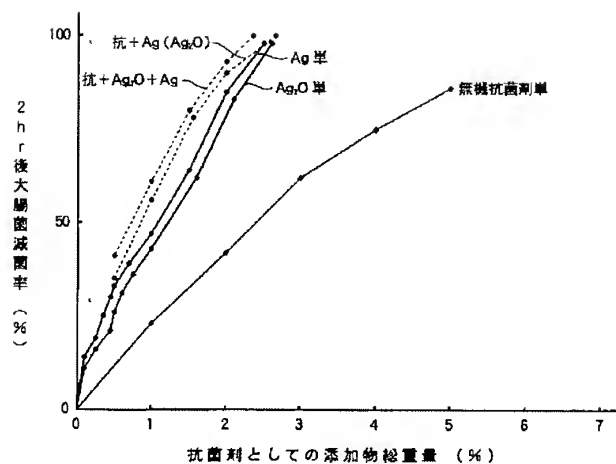
【0028】特に、第1及び第2の抗菌材の粒径を異ならせることで、充填効率を高めることができ、上記の効果更に向上する。

【0029】更に、抗菌材の添加量を高めれば従来品の数倍の抗菌性が得られるので、病院や食品工場等の強い抗菌性が要求される場所で好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】抗菌材の添加量総重量と2時間後の大腸菌の滅菌率との関係を本発明と従来例とで比較したグラフ。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 足立 信夫
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 堀内 智
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 川上 克博
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内